

Process for obtaining liquid fuel-oil and/or gaseous hydrocarbons from solid carbonaceous feed stocks

Patent number: DE2457468

Publication date: 1975-07-17

Inventor: HOLLAWAY JOHN WILLIAM

Applicant: RIO TINTO RHODESIA LTD

Classification:

- international: C10G1/06; C10L1/02

- european: C07C1/04H; C10G1/00B; C10G1/00D

Application number: DE19742457468 19741205

Priority number(s): ZW19740000201 19740522; ZW19730000475 19731207

Also published as:



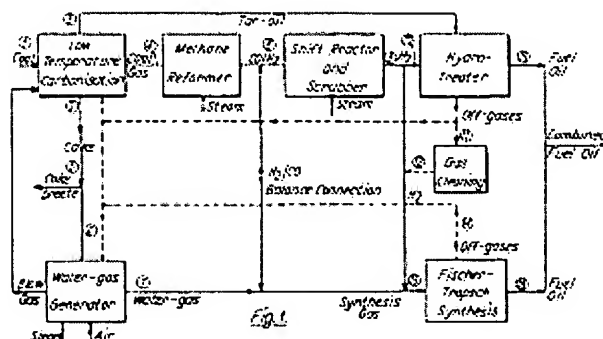
US4076612 (A1)

GB1493400 (A)

Abstract not available for DE2457468

Abstract of correspondent: **US4076612**

A process for forming a fuel-oil from coal. The coal is treated in a low temperature carbonisation retort to give coke, coal-gas and tar-oil. The coke is converted to water-gas which is then synthesised in a Fischer-Tropsch synthesiser to form fuel-oil. The tar-oil is hydrogenated in a hydro-treater by hydrogen produced from the coal-gas. Hydrogen is produced from coal-gas either in a thermal cracking chamber or by reforming the methane content to hydrogen and passing the resultant hydrogen/carbon monoxide mixture through a water-gas shift reactor and a carbon dioxide scrubber.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

C 10 6

C 10 L 1-02

TS 8576 EPC

DT 2457468 A1

Patentamt

11

Offenlegungsschrift 24 57 468

21

Aktenzeichen: P 24 57 468.3

22

Anmeldetag: 5. 12. 74

43

Offenlegungstag: 17. 7. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

7. 12. 73 Rhodesien 475-73

22. 5. 74 Rhodesien 201-74

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-Heizöl aus Kohle

71

Anmelder: Rio Tinto (Rhodesia) Ltd., Salisbury (Rhodesien)

74

Vertreter: Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.;
Fues, J.F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A.v., Dipl.-Chem.;
Keller, J.C., Dipl.-Chem.; Klöpsch, G., Dr.-Ing.; Selting, G., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 5000 Köln

72

Erfinder: Hollaway, John William, Eiffel Flats (Rhodesien)

DT 2457468 A1

ORIGINAL INSPECTED

PATENTANWÄLTE

2457468

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLOPSCH DIPL.-ING. SELTING

5 KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 3.12.1974
AvK/Ax

RIO TINTO (RHODESIA) LIMITED, 10th Floor, Pearl
Assurance Building, 61 Jameson Avenue Central,
Salisbury, Rhodesien

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-
Heizöl aus Kohle

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flüssigem Heizöl und/oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen aus festen kohlenstoffhaltigen Rohstoffen, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-Heizöl aus Kohle in hoher Ausbeute. Der hier gebrauchte Ausdruck "Heizöl" bezeichnet ein synthetisches Öl, das sich zur Verwendung als Ausgangsmaterial in Raffinerien eignet.

Für die Herstellung von Öl aus Kohle ist eine Reihe von Verfahren bekannt, aber bei allen diesen Verfahren ist das Ausbringen in Gewichtseinheiten Flüssigprodukt pro Gewichtseinheit der eingesetzten Kohle schlecht.

Bei einem der bekannten Verfahren wird eine direkte Hydrierung eines Gemisches von Kohle mit Schweröl, das beim Prozess gebildet wird, vorgenommen. Die Hydrierung wird über einem Katalysator bei hohen Drücken (im allgemeinen über 200 Bar) und bei Temperaturen von etwa 400°C durchgeführt. Das gebildete Öl kann in seiner Dampfphase weiter hydriert werden. Dieser Verfahrenstyp

509829/0816

wurde bei den Leuna-Werken der I.G. Farbenindustrie AG in der Zeit von 1935 bis 1945 durchgeführt. Ein weiteres Verfahren ist der H-Coal-Prozeß, der in Amerika nur im Versuchsanlagenmaßstab und durch die Imperial Chemical Industries in der Anlage Billingham, England, bis 1940 durchgeführt wurde.

Ferner wurde ein Lösungsmittlextraktionsverfahren angewandt, bei dem feingemahlene Kohle der Einwirkung eines Lösungsmittels für Kohle, z.B. Tetralin oder Toluol, ausgesetzt wird. Ein großer Teil der "Kohlensubstanz" geht in Lösung und wird dann zu leichteren Ölen und Benzin hydriert. Der kohlenstoffhaltige Rückstand konnte als Brennstoff verwendet werden. Dieses Verfahren ist, soweit der Anmelderin bekannt, großtechnisch nicht durchgeführt worden, jedoch in Amerika und Südafrika lediglich im Versuchsanlagenmaßstab angewandt.

Ferner kommt ein Fischer-Tropsch-Syntheseverfahren zur Anwendung, bei dem Kohle mit Wasserdampf und Sauerstoff zu stickstofffreiem "Wassergas" ($\text{CO} + \text{H}_2$ -Gemisch) vergast wird. Dieses Gemisch wird dann mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Reaktion zu Kohlenwasserstoffen und Alkoholen synthetisiert. Dieses Verfahren wurde in Deutschland bis 1945 bei den Böhlen-Werken angewandt, und nach einer späteren Modifikation wird durch Sasol in Südafrika gearbeitet.

Ein weiteres bekanntes Verfahren ist die Verkokung der Kohle bei Temperaturen oberhalb von 1000°C zur Herstellung von metallurgischem Koks und schwerem viskosem Kohlenteer als Nebenprodukt, das dann zu Benzin und anderen Heizölfractionen hydriert wird.

Als Alternative wurde die Kohle bei Temperaturen zwischen 500° und 1000°C mit dem Ergebnis verkocht, daß mehr Teer und weniger Gas als bei der vorstehend genannten Hoch-

509829/0816

temperatur-Verkokung gebildet wurde. Eine große Zahl dieser Schwelverfahren oder Tieftemperatur-Verkokungsverfahren wurde probiert, jedoch wurde bisher kein Standardverfahren entwickelt. Der Teer wird hydriert, wie vorstehend für die Hochtemperatur-Verkokung beschrieben, wobei jedoch die Hydrierbedingungen im Vergleich zur Hochtemperatur-Hydrierung mild sind. Dieses Verfahren wurde beispielsweise in Politz-Stettin in Deutschland bis 1945 und von Imperial Chemical Industries in Billingham, England, bis 1958 angewandt.

Die Nachteile der vorstehend genannten Verfahren können wie folgt zusammengefaßt werden: Die direkte Hydrierung erfordert die Zufuhr von Fremdwasserstoff und wird bei extremen Drücken und Temperaturen durchgeführt, die hohe Anlagekosten zur Folge haben. Die Lösungsmittelsextraktion erfordert ebenfalls Fremdwasserstoff. Die Fischer-Tropsch-Synthese ist ein sehr unwirtschaftliches Verfahren, bei dem etwa 5 t Kohle 1 t Flüssigprodukte ergeben. Die Anlagekosten sind sehr hoch, und ferner muß ein zusätzlicher Markt für Heiz- und Brenngase, Alkohole usw. vorhanden sein, damit die Anlage gewinnbringend betrieben werden kann. Bei der Hochtemperatur-Verkokung und -Schwelung wird nur eine begrenzte Ausbeute von etwa 100 l/t Kohle erhalten.

Dem Verfahren gemäß der Erfindung liegt eine Integrierung des Fischer-Tropsch-Syntheseverfahrens und des Verkokungsverfahrens zugrunde. Dieses integrierte Verfahren schaltet die Notwendigkeit der Verwendung von Fremdwasserstoff durch vollständige Ausnutzung des im Kohlengas vorhandenen Wasserstoffs aus und führt zu einer besseren Ausbeute als jeweils das Fischer-Tropsch-Syntheseverfahren oder das Verkokungsverfahren allein.

Ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-Heizölen aus Kohle gemäß der Erfindung umfaßt die

509829/0816

folgenden Stufen: Behandlung der Kohle zur Bildung von Teeröl, Kohlengas oder Kokereigas und Koks, Bildung eines Gasgemisches, das Wasserstoff und Kohlenoxyd enthält, aus dem Koks, Überführung des Gasgemisches durch Synthese in Heizöl oder Brennöl und Hydrierung des Teeröls zur Bildung von weiterem Heizöl oder Brennöl.

Das Kohlengas wird vorzugsweise einer Behandlung unterworfen, durch die Wasserstoff gebildet wird, der zum Teil dem Gasgemisch zur Steigerung der Ausbeute an Heizöl zugesetzt wird, während der verbleibende Teil zur Hydrierung des Teeröls dient. Das Kohlengas kann durch thermische Spaltung oder durch Reformieren mit Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators behandelt werden, wobei ein Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemisch erhalten wird, das einem Wassergas-Konvertierungsreaktor zugeführt wird, in dem ein Wasserstoff-Kohlendioxyd-Gemisch gebildet wird. Das Kohlendioxyd wird in einer üblichen CO_2 -Wäsche entfernt.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die Abbildungen beschrieben.

Figur 1 zeigt ein Fließschema eines Verfahrens gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

Figur 2 ist ein Fließschema eines Verfahrens gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung.

Die beigegefügte Tabelle ist eine Stoffbilanz des in Fig. 1 dargestellten Verfahrens. Die in Fig. 1 enthaltenen Zahlen sind Verweisungen auf die Stoffbilanz.

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Verfahren besteht die erste Stufe aus einer Schwelung (Tieftemperatur-Verkokung), bei der die Kohle einer Behandlung unterworfen wird, durch die ein Stück Koks, ein hochwertiges Gas und ein Schwelteeröl gebildet werden.

509829/0816

Es hat sich gezeigt, daß durch Begrenzung der Feuchtmengemenge, die während der Schwelung in der Retorte vorhanden ist, eine außerordentliche Steigerung der Menge der gebildeten Öle möglich ist. Beispielsweise kann eine Ausbeute an Teeröl von etwa 20 % des Gewichts der eingesetzten aschefreien Kohle mit einem hohen Maß an Sicherheit vorausgesagt werden.

Der in der Schwelanlage erzeugte Koks (Schwelkoks) wird dann in einem Wassergasgenerator behandelt. Das erzeugte Wassergas ist ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd, das dann einem Behälter zugeführt wird, in dem die Fischer-Tropsch-Kohlenwasserstoffsynthese stattfindet. Es ist jedoch nicht genügend Wasserstoff vorhanden. Das Synthesegas muß 2 Raumteile Wasserstoff pro Raumteil Kohlenoxyd enthalten, und im Wassergas beträgt dieses Verhältnis etwa 1,25:1. Es muß daher weiterer Wasserstoff erzeugt werden. Dies wird teilweise durch Ausnutzung des Kohlengases aus der Schwelung erreicht. Die Beheizung der Schwelretorten, die normalerweise mit diesem Gas erfolgt, kann durch die Hitze erfolgen, die im Blasegas aus dem Wassergasgenerator verfügbar ist.

Das Kohlengas hat jedoch einen hohen Gehalt an Methan zusammen mit Äthan usw., und dieses wird mit Wasserdampf über einem Katalysator reformiert, wobei ein Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemisch gebildet wird. Dieses Gemisch wird einem Wassergas-Konvertierungsreaktor zugeführt, in dem das Kohlenoxyd in Kohlendioxyd und zusätzlichen Wasserstoff umgewandelt wird. Die Methanreformieranlage und der Konvertierungsreaktor sind beide übliche Apparaturen. Das Reformieren des Methans erfolgt gewöhnlich durch Zusatz von Wasserdampf über einem Nickelkatalysator bei einer Temperatur von 550°C. Die Konvertierungsreaktion wird ebenfalls durch Zusatz von Wasserdampf über einem Katalysator bei 500°C durchgeführt. Das Kohlendioxyd

509829/0816

wird in einer Wäsche entfernt, wobei ein Gas, das etwa 95 % Wasserstoff enthält, erhalten wird.

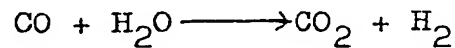
Das in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellte wasserstoffreiche Gas wird in zwei Teile geteilt. Ein Teil dient zur Einstellung der Verhältnisse im Wassergas vor der üblichen Fischer-Tropsch-Gasreinigung und -Synthese. Der verbleibende Teil wird in eine hydrokatalytische Behandlungsstufe eingeführt, in der die Teeröle aus der Schwelung einer milden Hydrierung unterworfen werden, wobei ein Heizöl gebildet wird, das sich als Raffinerie-Rohstoff eignet.

Der Wasserstoffmangel des Wassergases kann durch eine Ausgleichsverbindung zwischen den Leitungen, die das Austrittsprodukt aus dem Wassergasgenerator und das Austrittsprodukt aus der Methanreformieranlage führen. Diese Ausgleichsverbindung kann als Alternative des vom Austritt aus dem Konvertierungsreaktor zugesetzten Wasserstoffs oder zusätzlich dazu verwendet werden. Die Ausgleichsverbindung kann auch dazu dienen, dem Konvertierungsreaktor Wassergas zuzuführen. Die Richtung, in der das Gas diese Verbindung durchströmt, hängt von der Art der behandelten Kohle ab. Falls die verschwelte Kohle nur eine begrenzte Kohlengasmenge liefert mit dem Ergebnis, daß die Wasserstoffmenge, die in der Methan-Reformierung und im Konvertierungsreaktor gebildet wird, zur Versorgung der Hydrieranlage und der Fischer-Tropsch-Syntheseanlage nicht ausreicht, kann ein Teil des Wassergases durch den Konvertierungsreaktor und die Wäsche geleitet werden, um die fehlende Menge auszugleichen. Wenn umgekehrt eine Kohle, die eine große Kohlengasmenge ergibt, verwendet wird, kann das in der Methan-Reformierung gebildete überschüssige Gas dem Wassergas zugesetzt werden. Die Ausgleichsverbindung ermöglicht eine maximale Ausnutzung des in der Kohle

/ ausgeglichen werden

509829/0816

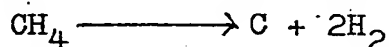
enthaltenen Wasserstoffs und schaltet demzufolge Kohlestoffverluste durch die im Wassergasgenerator und im Konvertierungsreaktor stattfindende Wassergas-Konvertierungsreaktion



weitgehend aus. Dies hat einen erhöhten Wirkungsgrad, gerechnet als Ölausbeute aus der eingesetzten Kohle, zur Folge. Aus dem Stoffbilanzblatt ist ersichtlich, daß 120 kg Kohle, die 11,7 % Asche enthält (100 kg trockene aschefreie Kohle), 38,24 kg Flüssigprodukte ergeben, d.h. es werden 3,14 t Kohle/t Flüssigprodukte benötigt. Bei 25 % Asche erhöht sich dies auf 3,5 t Kohle pro t Flüssigprodukte.

Trotz der hohen Ausbeute an Ölen ergibt sich, daß die Anlage sich in Bezug auf Energie und Wasserdampf selbst versorgt.

Das in Fig. 2 dargestellte Fließschema zeigt, daß anstelle des Reformierens des Kohlengases mit Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators zur Bildung des Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemisches und der anschließenden Führung dieses Gemisches in einen Konvertierungsreaktor zur Umwandlung des Kohlenoxyds in Kohlendioxyd und zur Bildung von weiterem Wasserstoff der Wasserstoff unmittelbar durch thermische Spaltung des im Kohlengas enthaltenen Methans gemäß der Formel



gebildet wird. Das thermische Krackverfahren wird normalerweise in einer feuerfest ausgekleideten Spaltkammer durchgeführt, die abwechselnd auf Rotglut erhitzt und dann mit dem methanreichen Gas durchgeblasen wird. Hierbei wird fester Kohlenstoff in Form von Ruß plus Wasserstoff gebildet. Das Verfahren ist sehr endotherm, jedoch ist es möglich, das Blasegas aus dem Wassergas-

generator oder Restgase aus der Wasserstoffbehandlung und/oder Restgase aus dem Fischer-Tropsch-Reaktor zu verwenden, um die Wärme der thermischen Spaltkammer zuzuführen. Ein Teil des Blasegases kann auch verwendet werden, um die Schwelretorte zu beheizen, die aber auch mit den Restgasen beheizt werden kann. Der als Nebenprodukte gebildete Ruß findet mehrere kommerzielle Anwendungen.

In Fig. 1 und in Fig. 2 sind in gestrichelten Linien verschiedene Methoden dargestellt, nach denen die Restgase aus der Hydrierung und der Fischer-Tropsch-Synthese in die Anlage zurückgeführt werden können. Dies ist äußerst erwünscht, da die Restgase gasförmigen Kohlenwasserstoff und Wasserstoff enthalten, der nur durch den Aufwand der Wärmezufuhr zum System gewonnen wurde. Durch Kreislaufführung der Restgase werden erhöhte Ausbeuten erzielt.

Es gibt mehrere Stellen, zu denen die Restgase zurückgeführt werden können, und das gewählte Verfahren hängt von den Umständen ab.

Beispielsweise können die Restgase aus der Hydrierung, die hauptsächlich aus Wasserstoff bestehen, dem Wasserstoffstrom zugeführt werden, der der Fischer-Tropsch-Synthese zugeführt wird.

Die Restgase aus der Fischer-Tropsch-Synthes und/oder der Hydrierung können in die Schwelanlage zurückgeführt werden. Durch diese Modifikation wird der Wirkungsgrad der Schwelung gesteigert, und es wird angenommen, daß dieser Effekt auf die hohe Wärmeübergangszahl von Wasserstoffgas zurückzuführen ist. Als Alternative können das Restgas der Fischer-Tropsch-Synthese und/oder das Restgas der Hydrierung zum Wassergasgenerator zurückgeführt werden. Dies hat einen höheren Wasserstoffgehalt im Gas

509829/0816

durch die Spaltung der in diesen Gasen vorhandenen Kohlenwasserstoffe zur Folge.

Bei der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform können die Fischer-Tropsch-Restgase und/oder die Restgase der Hydrierung zur thermischen Spaltkammer zurückgeführt werden, wo die vorhandenen Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Ruß umgewandelt werden. Dies hat eine höhere Wasserstoffausbeute zur Folge.

Rio Tinto (Rhodesia) Ltd.
Geologische Abteilung

27.5.74

Stoffbilanz für geplante Anlage

Anlagenteil	S c h w e l u n g				
Strom	Kohlen- einsatz	Schwel- koks	Teer und leichte Öle	Kohlengas	Schwel- wasser (Liquor)
Strom Nr.	1	2	3	4	—
Kohlenstoff, kg	81,00	59,65	15,07	6,28	—
Wasserstoff, kg	5,00	1,15	1,44	2,50	0,58
Heteroatome, kg	14,00	3,20	1,49	6,02	8,62
Gesamtgewicht, kg	100,00	64,00	16,00	14,80	9,20
Asche (11,7%), kg	14,00	14,00			
Feuchtigkeit (5,0%), kg	6,00				
Ges.-Gew. Kohle(Koks) kg	120,00	78,00			
Dampfeinsatz, kg					
Luft Einsatz, kg					
CO ₂ entfernt, kg					
Gasanalyse (Vol.%)					
CH ₄				31,01	
H ₂				48,92	
CO				10,34	
CO ₂				5,17	
N ₂				4,57	
SO ₂ etc					
Insgesamt				100,00	
Gasanalyse (kg)					
CH ₄				5,5844	
H ₂				1,1039	
CO				3,2468	
CO ₂				2,5674	
N ₂				2,2975	
SO ₂ etc					
Insgesamt				14,8000	
Durchsatz [
(500.000 t Flüssigprodukte/Jahr)					
Jato (90% verfügb.)	15690 X 10 ⁶	1,021 X 10 ⁶	235 500		120 366
t/Tag	4,779,3	3,106,5	716,9	589,45	366,4
t/Std.	199,14	129,44	29,87	24,56	15,26
m ³ /Tag				8 107 93	
m ³ /Std.				337 83	
Wasserdampf, kg/Std.					

Koks- abrieb	Wassergaserzeugung				Methan-Reforming	
	Koks zum Wassergas- generator	Koks zu Wassergas	Koks zu Blasegas	Wasser- gas	Einsatz von Dampf und Kohlengas	Ausbringen von refor- miertem Gas
5	6	—	—	7	4	8
5,96	53,69	26,10	27,59	26,09	6,28	6,28
0,12	1,04	0,50	0,53	4,86	2,50	2,97
0,32	2,87	1,40	1,48	48,68	6,02	9,76
6,40	57,60	28,00	29,60	79,63	14,80	19,01
1,40	12,60	6,13	6,47			
7,80	70,20	34,13	36,07			
				39,18 12,45	4,20	
				50,00 40,00 5,00 5,00	31,01 48,92 10,34 5,17 4,57	6,31 68,47 19,22 3,19 2,81
				100,00	100,00	100,00
				4,8564 54,0793 10,6945 10,0000	5,5844 1,1039 3,2468 2,5674 2,2975	1,8429 2,5070 9,7945 2,5674 2,2975
				79,6302	14,8000	25,3058
83733 254,9 10,62	918 450 2,795,9 116,50	446 250 1,358,4 556,60	472 200 1,437,5 59,90	3,171,5 132,14 4 467 X 10 ⁶ 186 145 65019	589,45 24,56 810793 33783 6969	757,12 31,55 1,787 X 10 ⁶ 74437,7

Konv. Reaktor+Wäsche		Hydrierung			
Gas aus Konv.- Reaktor	Gas aus Wäsche (H ₂ -Strom)	H ₂ -Strom zu Hydrierung	Teer- einsatz	Teer- aus- tritt, v.Heteroatom	Gasausbringen (vor Entfern.)
9	10	3	15	11	
6,28	1,38	0,37	15,07	15,07	0,37
3,67	3,67	0,98	1,44	1,85	0,57
15,35	2,30	0,61	1,49	-	1,49
25,30	7,35	1,96	18,00	16,92	2,43
6,30					
	17,95				
5,30	6,52	6,52			10,67
73,61	90,56	90,56			77,74
-	-	-			-
17,73	-	-			-
3,36	2,91	2,91			11,59
100,00	100,00	100,00			100,00
1,8429	1,8429	0,4917			0,4917
3,1066	3,2066	0,8556			0,4488
-	-	-			-
17,9588	-	-			-
2,2975	2,2975	0,6130			1,4900
25,3058	7,3470	1,9603			2,4305
1,007,6	292,7	78,09	235500	221229	96,72
41,98	12,20	3,25	716,9	673,5	4,03
2,138X10 ⁶	1,850X10 ⁶	493199	29,87	28,06	260980
89064,1	77099,7	20550,0			10874,2
10455					

509829/0816

Gas zum Fischer-Tropsch-Reaktor				Fischer-Tropsch-Reaktor, Produkt		
Gasausbr. (nach Wäsche)	Ausgleich des H ₂ -Stroms	Wasser- gas	Vereinig- ter Strom	Fischer- Tropsch- Produkte	Fischer- Tropsch- Restgas	Gesamt- Öl- ströme
12	9 minus 10	7	13	16	14	15 & 16
0,37	1,01	26,09	27,47	17,77	9,70	32,84
0,57	2,69	4,86	8,12	3,55	4,56	5,40
-	1,68	48,68	50,37	-	50,37	-
0,94	5,39	79,63	85,96	21,32	64,63	38,24
12,12	6,52	-	1,81	(assumed analysis)		
87,88	90,56	50	59,90	27		
-	-	40	30,39	10		
-	-	5	3,80	5		
-	2,91	5	4,10	58		
				-		
100,00	100,00		100,00	100,00		
0,4917	1,3512		1,8429			
0,4488	2,3510	4,8564	7,6562			
-	-	54,0793	54,0793			
-	-	10,6945	10,6945			
-	1,6845	10,0000	11,6845			
0,9405	5,3867	79,6302	85,9574	64,6300		
37,41	214,6	3,171,5	3,423,5	278759		499988
1,56	8,94	132,14	142,10	848,6	2,572,4	1,522,0
237851	1,356X10 ⁶	4,467X10 ⁶	6,267X10 ⁶	35,36	107,18	63,42
9910	56503,7	186145,0	261143,0		1,932 X10 ⁶	
					80493,4	

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-Heizöl aus Kohle, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohle einer Behandlung unterwirft, durch die Teeröl, Kohlen- gas und Koks gebildet werden, aus dem Koks ein Wasser-^{und Kohlenoxyd}stoff/enthaltendes Gas bildet, das Gasgemisch durch Synthese in Heizöl überführt und das Teeröl zur Bildung von weiterem Heizöl hydriert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kohlengas einer Behandlung zur Bildung von Wasserstoff unterwirft, den man zum Teil dem Gasgemisch zur Steigerung der Ausbeute an Heizöl zusetzt, während man den verbleibenden Teil zur Hydrierung des Teeröls verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich- net, daß man das Kohlengas einer thermischen Spaltung unterwirft.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kohlengas mit Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators reformiert und hierbei ein Wasser- stoff-Kohlenoxyd-Gemisch bildet, das man einem Wasser- gas-Konvertierungsreaktor zur Bildung eines Wasserstoff- Kohlendioxyd-Gemisches zuführt und das Kohlendioxyd durch eine übliche CO₂-Wäsche entfernt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemisch durch eine Aus- gleichsverbindung dem aus dem Koks gebildeten Wasser- stoff-Kohlenoxyd-Gemisch zuführen kann.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohle in einer Retorte verschwelt.

509829/0816

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gasgemisch aus dem Koks in einem Wassergasgenerator erzeugt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gasgemisch durch Fischer-Tropsch-Synthese in Heizöl umwandelt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Teeröl in einer üblichen Hydrieranlage bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Katalysators hydriert.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restgase aus der Synthese des Gasgemisches und die Restgase aus der Hydrierung des Teeröls in die Kohlebehandlungsstufe zurückführt.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restgase aus der Synthese des Gasgemisches in die Kohlebehandlungsstufe zurückführt.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restgase aus der Teerölhydrierung in die Kohlebehandlungsstufe zurückführt.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restgase aus der Synthese des Gasgemisches und die Restgase aus der Teerölhydrierung in die Stufe, in der das Gasgemisch erzeugt wird, zurückführt.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restgase aus der Synthese des Gasgemisches in die Stufe, in der das Gasgemisch erzeugt wird, zurückführt.
15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,

509829/0816

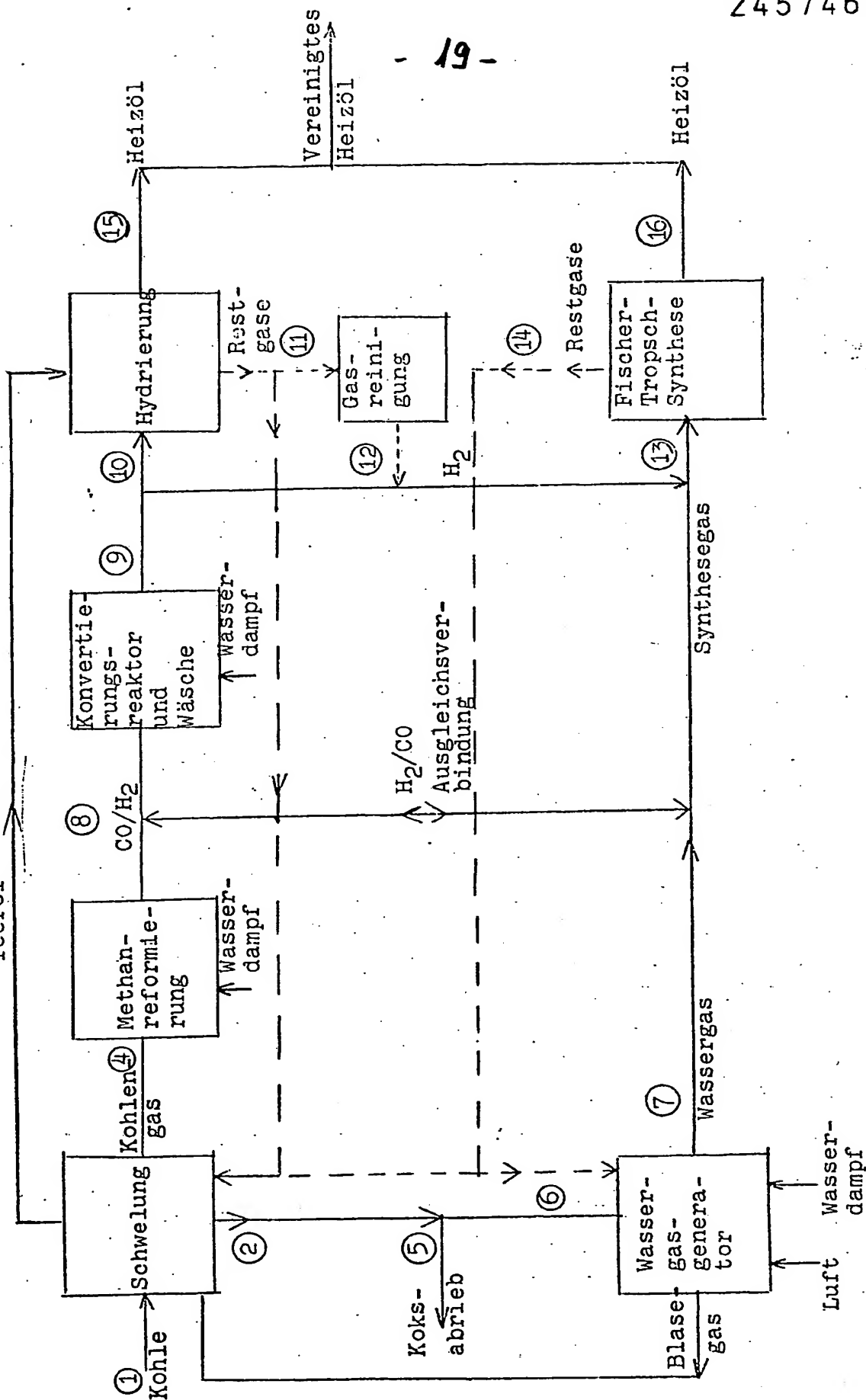
daß man die Restgase der Teerölhydrierung in die Stufe, in der das Gasgemisch erzeugt wird, zurückführt.

16. Verfahren nach Anspruch 3 und einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restgase aus der Synthese des Gasgemisches und die Restgase aus der Teerölhydrierung in die thermische Spaltung zurückführt.
17. Verfahren nach Anspruch 3 oder einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restgase aus der Synthese des Gasgemisches in die thermische Spaltung zurückführt.
18. Verfahren nach Anspruch 3 oder einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restgase aus der Teerölhydrierung in die thermische Spaltung zurückführt.
19. Verfahren nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Restgase aus der Teerölhydrierung in die Synthese des Gasgemisches zurückführt.
20. Verfahren nach Anspruch 7 oder einem der Ansprüche 8 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Blasegase aus dem Wassergasgenerator zur Behandlung der Kohle verwendet.

17
Leerseite

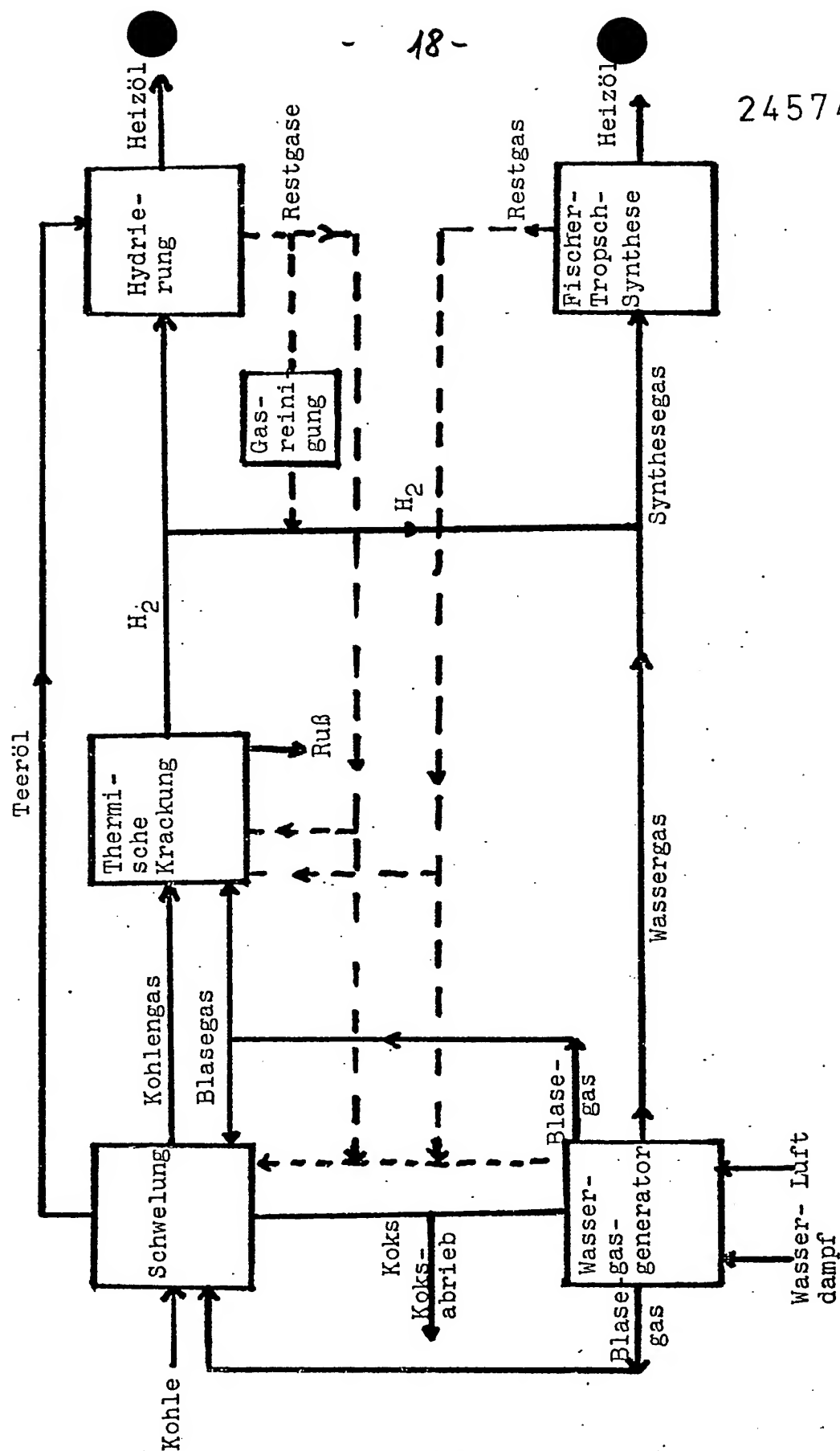
Fig. 1

Teeröl



509829/0816

Fig. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)